



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 195 24 210 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
A 61 K 7/48
A 61 K 7/02
A 61 K 7/021
B 01 F 17/42

②① Aktenzeichen: 195 24 210.6
②② Anmeldetag: 3. 7. 95
④③ Offenlegungstag: 9. 1. 97

DE 195 24 210 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Schwarz, Annette, 40229 Düsseldorf, DE; Ansmann,
Achim, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kawa, Rolf, 40789
Monheim, DE; Leonard, Mark, Bexley, Kent, GB

⑤④ Verwendung von Polyolpoly-12-hydroxystearaten

⑤⑦ Vorgeschlagen wird die Verwendung von Polyolpoly-12-hydroxystearaten als O/W-Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen. Gegenüber der Verwendung bekannter hydrophiler Emulgatoren werden Emulsionen mit verbesserter Stabilität erhalten.

DE 195 24 210 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polyolpoly-12-hydroxystearaten als O/W-Emulgatoren für die Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Stand der Technik

Polyglycerinpolyricinoleate sind seit langem als W/O-Emulgatoren bekannt und können zur Formulierung von niedrigviskosen W/O-Emulsionen eingesetzt werden [vgl. EP-A 10 559 013 (Th. Goldschmidt), EP-A 1 0 440 203 (Lotte Co.) und WO 85/04346 (Meiji Milk Prods.)]. Es zeigt sich jedoch, daß Polyglycerinpolyricinoleate des Marktes nicht mit allen in der Kosmetik üblicherweise eingesetzten Öle Emulsionen bilden, sondern nur mit solchen eines bestimmten Polaritätsbereiches; zudem sind diese Emulsionen nur eingeschränkt lagerstabil. Ein wesentlicher Nachteil besteht vor allem darin, daß die handelsüblichen Produkte nicht in der Lage sind, Emulsionen mit stark polaren Ölen wie beispielsweise Pflanzenölen ausreichend zu stabilisieren. Im Hinblick auf die besondere ökotoxikologische Verträglichkeit derartiger Emulsionen wird jedoch gerade dies im Markt gewünscht.

Weiterhin sind Polyglycerinpolyricinoleate wegen ihrer hohen Lipophilie nicht zur Herstellung von O/W-Emulsionen geeignet; hierfür werden deutlich hydrophilere, in der Regel tensidische Emulgatoren benötigt. Letztgenannte haben aber wiederum den Nachteil, daß sie in der Regel Ethylenoxidgruppen beinhalten, was aus Sicht des Marktes nicht immer erwünscht ist. Ferner ist die Stabilität der unter Verwendung bekannter hydrophiler O/W-Emulgatoren erhältlichen Emulsionen in vielen Fällen nicht zufriedenstellend.

Die komplexe Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, O/W-Emulgatoren zur Verfügung zu stellen, die einerseits frei von Ethylenoxidanteilen sind und zum anderen die Herstellung feinteiliger und gleichzeitig lagerstabiler Emulsionen erlauben.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polyolpoly-12-hydroxystearaten als O/W-Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Kondensationsprodukte von Polyolen, vorzugsweise technischem Polyglycerin, mit Poly-12-hydroxystearinsäure, von denen bekannt ist, daß sie sich als W/O-Emulgatoren eignen, gleichzeitig auch O/W-emulgierende Eigenschaften besitzen. Bei der Verwendung von Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten als O/W-Emulgatoren werden Emulsionen erhalten, die gegenüber dem Stand der Technik eine signifikant höhere Lagerstabilität aufweisen. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß die Kondensationsprodukte auf Basis der 12-Hydroxystearinsäure flüssig sind, obwohl die eingesetzte Säure einen Schmelzpunkt im Bereich von 75°C aufweist. Somit ist neben der klassischen "Heiß-Heiß"-Herstellung auch eine energiesparende "Kalt-Kalt"-Herstellung der Emulsionen problemlos möglich. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten, die man erhält, indem man Poly-12-hydroxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, mit einem Polyglyceringemisch der Zusammensetzung (GC-Methode)

Glycerin:	5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
Diglycerine:	15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
Triglycerine:	10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
Tetraglycerine:	5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
Pentaglycerine:	2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
Oligoglycerine:	ad 100 Gew.-%

in an sich bekannter Weise verestert (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche).

Polyole

Unter dem Begriff Polyole sind Stoffe zu verstehen, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- Glycerin und Polyglycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Alkylglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Polyglycerin

Wie schon erwähnt, kommen unter den erfindungsgemäß zu verwendenden O/W-Emulgatoren Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche): 5

Glycerin:	5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%	
Diglycerine:	15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%	10
Triglycerine:	10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%	
Tetraglycerine:	5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%	
Pentaglycerine:	2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%	
Oligoglycerine:	ad 100 Gew.-%	15

Herstellung der Polyolpoly-12-hydroxystearate

Die Herstellung der Polyolpoly-12-hydroxystearate kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Im Fall der Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate wird dabei vorzugsweise zunächst das Polyglycerin und dann die Polyhydroxystearinsäure hergestellt und schließlich beide verestert. Die Herstellung eines Polyglycerins der oben genannten Zusammensetzung kann durch Eigenkondensation von Glycerin in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren wie beispielsweise Kaliumcarbonat, Silicaten gemäß DE-A1 40 29 323 (Henkel) oder Boraten gemäß DE-A1 41 17 033 (Henkel) bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 260°C durchgeführt werden. 20

Die Herstellung der Poly-12-hydroxystearinsäure erfolgt beispielsweise durch alkalisch katalysierte Polykondensation von 12-Hydroxystearinsäure, die durch Hartung von Ricinolsäure bzw. technischer Ricinusölsäure gewonnen wird. Vorzugsweise werden dabei lineare Veresterungsprodukte mit 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 8 Fettsäureeinheiten gebildet. Typischerweise wird die folgende Verteilung (GPC-Methode) erreicht: 25

Monomere:	1 bis 10 Gew.-%	30
Dimere:	5 bis 15 Gew.-%	
Trimere:	5 bis 15 Gew.-%	
Tetramere:	5 bis 15 Gew.-%	
Pentamere:	5 bis 15 Gew.-%	
Hexamere:	5 bis 15 Gew.-%	35
Heptamere:	5 bis 15 Gew.-%	
Octamere:	1 bis 10 Gew.-%	
Oligomere:	ad 100 Gew.-%	40

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Gemische von 12-Hydroxystearinsäure und Ricinolsäure bzw. technischer Ricinusölsäure, die zu etwa 90 Gew.-% aus Ricinolsäure besteht, im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 und vorzugsweise 75 : 25 bis 10 : 90 eingesetzt. In gleicher Weise ist es möglich, die Säuren einzeln zu kondensieren und anschließend die Kondensate abzumischen. 40

Bei der nachfolgenden Kondensation der Polyolkomponente, beispielsweise des Polyglycerins mit der Poly-12-hydroxystearinsäure bzw. den Gemischen mit Polyricinolsäure, wird eine komplexe Mischung homologer Polyester gebildet. Die Anteile an Mono-, Di-, Tri- und Oligoestern in den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyolpoly-12-hydroxystearaten und vorzugsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten richtet sich nach den Einsatzverhältnissen der Ausgangsverbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Polyolpoly-12-hydroxystearat mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften eingesetzt, das man erhält, indem man etwa 1000 kg 12-Hydroxystearinsäure solange einer Eigenkondensation unterwirft, bis ein Produkt mit einer Säurezahl im Bereich von 50 bis 55 resultiert und dieses dann mit etwa 150 kg Polyglycerin der oben angegebenen Zusammensetzung weiter verestert, bis die Säurezahl bis auf einen Wert kleiner 2 abgenommen hat. 45 50

Kondensationsprodukte auf Basis von Polyglycerin und Poly-12-hydroxystearinsäure bzw. Poly-12-hydroxystearinsäure/Polyricinolsäure können über ihre Iodzahl charakterisiert werden. Typische Beispiele sind Polyester mit einer Iodzahl < 10 (Basis 100% 12-Hydroxystearinsäure) bzw. 65 bis 80 (Basis 90% 12-Hydroxystearinsäure, 10% Ricinolsäure). 55

Kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen 60

Die unter Verwendung der Polyolpoly-12-hydroxystearate erhältlichen O/W-Emulsionen bzw. kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen können als weitere Bestandteile u. a. Ölkörper, Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, UV-Filter, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren enthalten. 65

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆—C₂₀-Fettsäuren mit linearen C₆—C₂₀-Fettalkoholen, Ester

von verzweigten C_6-C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6-C_{20} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6-C_{18} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Dimerdiol oder Trimerdiol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6-C_{10} -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate, Dialkylether und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise gehärtetes und ethoxyliertes Ricinusöl, ethoxylierte Fettalkohole bzw. Partialglyceride, Alkyloligoglykoside, Polyglycerinfettsäureester oder Polyglycerinpolyricinoleate in Frage. Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit engerer Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 01 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen. Die Herstellung der O/W-Emulsionen kann in an sich bekannter Weise nach der Kalt/Kalt-, Heiß/Heiß-, Heiß/Kalt- oder PIT-Methode erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1, Vergleichsbeispiel V1

Zur Herstellung einer Gesichtereinigungscreme wurden die Bestandteile I bei 80°C geschmolzen und homogen verrührt. Die Bestandteile der Phase II wurden ebenfalls auf 80°C erhitzt, langsam unter Rühren zu Phase I gegeben und 5 min bei 80°C emulgiert. Die Emulsion wurde unter Rühren abgekühlt und bei ca. 50°C vorsichtig homogenisiert. Nach Erreichen einer Temperatur von 30°C wurde das Rühren eingestellt und die Emulsion nach Abkühlen auf Raumtemperatur entlüftet. Unter Verwendung von Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat als O/W-Emulgator wurde eine viskose Creme erhalten, die auch nach 12wöchiger Lagerung noch stabil war. Bei Verwendung eines bekannten hydrophilen O/W-Emulgators des Stands der Technik blieb die Mischung zweiphasig. Die Zusammensetzung der Mischungen kann Tabelle 1 entnommen werden (Mengenangaben als Gew.-%).

Tabelle 1

Zusammensetzung Gesichtereinigungscreme

Gesichtereinigungscreme			
Phase	Zusammensetzung	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel V1
I	Emulgade® PL 1618	10,0	15,0
	Plantaren® 1200	10,0	10,0
	Dehymuls® PGPH	5,0	-
	Myritol® 312	3,0	-
	Cetiol® SN	-	3,0
II	Glycerin, 86 Gew.-%ig	3,0	3,0
	Wasser	ad 100	
Viskosität [Pa*s]		112	-
Stabilität		> 12 Wochen	zweiphasig n. Herstell.

Legende: Emulgade® PL 1618 = Hexadecyl Polyglucose and Hexadecyl Alcohol

Plantaren® 1200 = Decyl Polyglucose

Myritol® 312 = Caprylic/Capric Triglyceride

Dehymuls® PGPH = Polyglyceryl Poly-12-hydroxystearate

Cetiol® SN = Cetearyl Isononanoate

Beispiel 2, Vergleichsbeispiel V2

Zur Herstellung einer Pflegecreme wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben verfahren. Die unter Verwendung des Polyglycerinpoly-12-hydroxystearates hergestellte Creme war auch nach einer Lagerung von mehr als 12 Wochen noch stabil, die ohne den O/W-Emulgator trennte sich innerhalb von 8 Wochen in eine ölige und eine wäßrige Phase. Die Zusammensetzung der Mischungen kann Tabelle 2 entnommen werden (Mengenangaben als Gew.-%).

Tabelle 2

Zusammensetzung Pflegecreme

Pflegecreme			
Phase	Zusammensetzung	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel V2
I	Cutina® MD	6,0	6,0
	Eumulgin® B2	1,0	1,0
	Eumulgin® B1	1,0	1,0
	Lanette® O	2,0	2,0
	Dehymuls® PGPH	0,5	-
	Cetiol® V	6,0	6,0
	Cetiol® SN	6,0	6,0
	Copherol® 1250	1,0	1,0
II	Glycerin, 86 Gew.-%ig	5,0	5,0
	Wasser	ad 100	
Viskosität [Pa*s]		200	200
Stabilität		> 12 Wochen	< 8 Wochen

Legende: Cutina® MD = Glyceryl Stearate
 Eumulgin® B2 = Ceteareth-20
 Eumulgin® B1 = Ceteareth-12
 Lanette® O = Cetearyl Alcohol
 Cetiol® V = Decyl Oleate
 Cetiol® SN = Cetearyl Isononanoate

Patentansprüche

1. Verwendung von Polyolpoly-12-hydroxystearaten als O/W-Emulgatoren zur Herstellung von kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate einsetzt.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate einsetzt, deren Polyglycerinkomponente einen Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 10 und die nachstehende Zusammensetzung aufweist:

Glycerin: 5 bis 30 Gew.-%
 Diglycerine: 15 bis 40 Gew.-%
 Triglycerine: 10 bis 30 Gew.-%
 Tetraglycerine: 5 bis 20 Gew.-%
 Pentaglycerine: 2 bis 10 Gew.-%
 Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%